

A106

EXHAUST GAS CLEANING CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**Publication number:** JP2002102703 (A)**Publication date:** 2002-04-09**Inventor(s):** ITO YUSUKE**Applicant(s):** TOYOTA MOTOR CORP**Classification:**

- International: F01N3/10; B01D53/94; B01J23/648; B01J23/652; B01J23/89; B01J37/16; F01N3/28; F01N3/10; B01D53/94; B01J23/54; B01J23/89; B01J37/00; F01N3/28; (IPC1-7): B01J23/89; B01D53/94; B01J23/648; B01J23/652; B01J37/16; F01N3/10; F01N3/28

- European:**Application number:** JP20000301126 20000929**Priority number(s):** JP20000301126 20000929**Also published as:** JP3893867 (B2)**Abstract of JP 2002102703 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an exhaust gas cleaning catalyst having improved CO and HC removing performances at a low temperature of exhaust gas in the startup of an automobile engine.

SOLUTION: The exhaust gas cleaning catalyst contains transition metal particles deposited on noble metal particles. Particularly, the catalyst contains noble metal particles and transition metal particles supported on an inorganic oxide carrier and the transition metal particles are substantially present only on the noble metal particles. The catalyst is produced by a reduction deposition method, in more details by adding the chloride of a transition metal and sodium thiosulfate in a molar ratio of 1:5 to 1:20, and sodium sulfite and sodium ascorbate in a molar ratio of 1:1 to 1:5 successively in this order to carry out the reduction deposition of transition metal particles.

図 7

触媒構造の模式図



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-102703
(P2002-102703A)

(43) 公開日 平成14年4月9日 (2002.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/89	Z A B	B 0 1 J 23/89	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		37/16	4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/648		F 0 1 N 3/10	A 4 G 0 6 9
23/652		3/28	3 0 1 A
37/16			3 0 1 P
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-301126 (P2000-301126)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 伊藤 祐介

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

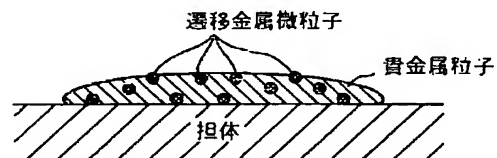
(57) 【要約】

【課題】 自動車エンジンの始動時等の排気ガス温度が低い条件下で、COとHCの浄化性能が著しく改良された排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 貴金属粒子の上に析出した遷移金属粒子を含んでなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒であり、より詳しくは、無機酸化物担体に担持された貴金属粒子と遷移金属粒子を含んでなる排気ガス浄化用触媒であって、遷移金属粒子が実質的に貴金属粒子の上のみ存在する排気ガス浄化用触媒である。こうした本発明の触媒は、還元析出法により製造することができ、より詳しくは、遷移金属塩化物/チオ硫酸ナトリウムのモル比を1/5~1/20、及び亜硫酸ナトリウム/アスコルビン酸ナトリウムのモル比を1~1/5として、遷移金属塩化物、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、及びアスコルビン酸ナトリウムを順次に加えて遷移金属粒子を還元析出させることで製造可能である。

図 1

触媒構造の模式図



【特許請求の範囲】

【請求項1】 貴金属粒子の上に析出した遷移金属粒子を含んでなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 無機酸化物担体に担持された貴金属粒子と遷移金属粒子を含んでなる排気ガス浄化用触媒であって、遷移金属粒子が実質的に貴金属粒子の上にのみ存在することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 貴金属粒子が20nm未満の平均粒子径を有し、遷移金属粒子が5nm未満の平均粒子径を有する請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 還元析出法により貴金属粒子の上に遷移金属粒子を析出させることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項5】 貴金属粒子、もしくは無機酸化物担体に担持された貴金属粒子、を含む遷移金属塩の水溶液に還元剤を添加し、遷移金属イオンを還元することによって不溶化させ、それによって貴金属粒子の上に遷移金属粒子を析出させる請求項4に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項6】 貴金属粒子、もしくは無機酸化物担体に担持された貴金属粒子、に水を添加し、次いで遷移金属塩化物、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、及びアスコルビン酸ナトリウムを添加することを特徴とする請求項4又は5に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項7】 遷移金属塩化物／チオ硫酸ナトリウムのモル比を1/5～1/20、及び亜硫酸ナトリウム／アスコルビン酸ナトリウムのモル比を1～1/5として、遷移金属塩化物、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、及びアスコルビン酸ナトリウムを順次に加えて遷移金属粒子を還元析出させる請求項6に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車用エンジンなどの内燃機関から排出される排気ガス中の一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、及び窒素酸化物(NO_x)等の有害物質を浄化するための触媒、とりわけ、COとHCの低温浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車用エンジンなどの内燃機関からの排気ガスを浄化する触媒としては、アルミナなどの担体に、白金、ロジウム、パラジウムなどの貴金属を担持した三元触媒が知られている。また、最近、従来の三元触媒に酸素過剰のいわゆるリーン雰囲気でNO_xを吸蔵する機能を付加させた吸蔵還元型NO_x浄化用触媒が開発されており、燃費向上と排気ガス浄化の課題に対して一定の成功を収めている。

【0003】しかるに、さらなる地球環境保護のために

は、排気ガス浄化用触媒の性能をより向上させる必要がある。この一つのアプローチとして、貴金属に別な金属を付加させて触媒性能を改良する検討がなされている。例えば、特開平10-33984号公報には、多孔質粒子に貴金属と遷移金属を含浸法により担持し、NO_x浄化性能と硫黄被毒が改良された触媒が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、こうした従来技術においては、排気ガス浄化用触媒の重要な性能の一つである低温でのCOとHCの浄化性能をさらに向上させる必要があった。したがって、本発明は、従来技術の排気ガス浄化用触媒とは全く異なる触媒構造を有し、低温でのCOとHCの浄化性能が著しく改良された排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的は、貴金属粒子の上に析出した遷移金属粒子を含んでなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。即ち、本発明の触媒は、遷移金属粒子が貴金属粒子の上に析出して存在するといった、従来技術とは全く異なる触媒構造を有する触媒である。かかる本発明の触媒は、低温でのCOとHCの浄化性能が極めて高く、従来の触媒よりも顕著に低い温度からCOとHCを酸化することが見出されている。この理由は、貴金属粒子と遷移金属粒子の接合部位が多く形成され、貴金属粒子と遷移金属粒子による接合効果が効率的に起きるためと考えられる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、貴金属粒子の上に析出した遷移金属粒子を含んでなる触媒であり、言い換えると、貴金属粒子の表面の少なくとも一部に、遷移金属粒子の表面の少なくとも一部が接触して存在する状態を呈する触媒である。ここで、本発明においては、この接触して存在する遷移金属粒子は、本発明の触媒に含まれる遷移金属粒子の少なくとも一部であればよい。

【0007】この本発明の触媒に含まれる貴金属粒子と遷移金属粒子の存在状態は、例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)とエネルギー分散型X線分光分析(EDX)によって分析することができる。高性能EDXを用いると、電子線ビームを細くは0.5nm(ナノメートル)の直径まで絞って試料に照射することができる。そして、その照射された部位から放射されるX線を分析することで、その照射部位に存在する元素を同定することができる。

【0008】したがって、TEM像とEDX分析から、貴金属粒子と遷移金属粒子の形態を把握することができる。即ち、遷移金属が検出されたときに同時に貴金属が検出され、かつTEM像において、遷移金属粒子が貴金属粒子に接触して観察されるとき、その遷移金属粒子は貴金属粒子の上に析出しているものと判断される。そして、遷移金属が検出されたときに貴金属が同時に検出さ

れなければ、遷移金属粒子は貴金属粒子の上に析出していないと判断される。

【0009】好ましい態様において、このような分析手段によって測定したとき、本発明の触媒における遷移金属粒子は、実質的に貴金属粒子の上にのみ存在する。この遷移金属が「実質的に貴金属の上にのみ存在する」とは、このような分析手段において、遷移金属粒子が貴金属粒子の上に存在する状態の検出割合が、遷移金属粒子の個数を基準に少なくとも60%、より好ましくは75%、さらに好ましくは95%以上であるこという。こうした本発明の触媒における遷移金属と貴金属の存在状態は、あくまで模式的に示すものであるが、図1のように、貴金属粒子の表面上に遷移金属粒子が点在する状態であると考えられる。

【0010】このような遷移金属粒子が貴金属粒子の上に析出した本発明の触媒を得るには、先ず無機酸化物担体に貴金属粒子を担持させ、その後遷移金属粒子を析出させる方法が好ましい。無機酸化物としては、限定されるものではないが、アルミナ、シリカ、ジルコニア、シリカーアルミナ、ゼオライト、セリア、又はこれらの混合物からなるものが挙げられ、好ましくは、比表面積が高いものが比較的容易に入手可能な γ -アルミナが使用される。

【0011】この無機酸化物担体に貴金属粒子を担持するには、担体に金属粒子を担持させることができる任意の方法から選択された、例えば、蒸発乾固法、含浸法、沈殿法、吸着法、イオン交換法、還元析出法等によって行うことができる。次いで、その担持させた貴金属粒子の上に、遷移金属粒子を析出させる。この析出は、吸着法、イオン交換法、還元析出法等により行うことができるが、好ましくは、還元析出法、即ち、水溶液中で遷移金属イオンを生成する遷移金属塩の溶液に還元剤を添加し、遷移金属イオンを還元することによって不溶性にし、遷移金属粒子を析出させることにより行う。かかる還元析出法においては、貴金属粒子の上に、それより小さい粒子径の遷移金属粒子を析出させることが比較的容易である。

【0012】ここで、遷移金属塩は、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、塩化物、フッ化物等の水溶液中で遷移金属イオンを生成する任意の塩が使用可能であるが、好ましくは遷移金属の塩化物である。なお、本発明で指称する遷移金属とは、周期律表の3A~7A族、8族、及び1B族の元素であり、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、ランタン、セリウム、タンタル、タングステンが例示され、好ましくは、鉄、コバルト、ニッケル、ニオブ、タンタル、又はタングステンである。

【0013】還元剤としては、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、チオ硫酸カリウム($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、亜硫酸カリウム

(K_2SO_3)、メタ重亜硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)、メタ重亜硫酸カリウム($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$)、アスコルビン酸ナトリウム($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$)等を用いることができる。

【0014】還元析出法は、析出する速度が比較的遅く、遷移金属は、無機酸化物よりも貴金属に対して親和性が高いため、貴金属粒子が核生成サイトとなって貴金属粒子の上に遷移金属粒子を容易に析出させることができる。ここで、貴金属粒子の上に遷移金属粒子を析出させるには、以下の態様がより好ましい。遷移金属塩と還元剤に、貴金属に吸着され易いもの又はそのような状態を水溶液中で形成し易いものを使用する。これにより、貴金属に吸着された遷移金属塩が選択的に還元され、貴金属上での析出を促進させることができる。

【0015】また、遷移金属が無機酸化物担体に吸着されないようにするため、例えば、遷移金属塩化物を添加した後に、脱塩素還元剤(例えば、チオ硫酸ナトリウム)を添加することで、遷移金属が無機酸化物に吸着されることを抑えることができる。また、例えば、適切な薬剤を添加して還元剤の還元力を適度に弱くする。これにより、水溶液中を動く遷移金属塩の還元を抑えることができる。また、還元させる遷移金属のモル量に対し、還元剤を過剰に添加する。これにより、貴金属粒子上の遷移金属塩の還元反応を促進させることができる。そして、穏やかな攪拌下で還元反応を行う。

【0016】より詳しくは、以下の態様が好ましい。遷移金属塩化物を添加すると、直ちにチオ硫酸ナトリウムを添加する。これにより、遷移金属塩は、遷移金属が無機酸化物上に析出することを抑えることができる。還元剤に SO_3^{2-} を生成する亜硫酸ナトリウムを使用する。これにより、貴金属に吸着された遷移金属イオンが選択的に還元されること、したがって、遷移金属が貴金属上で析出することを促進させることができる。

【0017】さらに、アスコルビン酸ナトリウム($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$)を多量に添加し、水溶液中に多量の Na^+ を存在させることにより、亜硫酸ナトリウムの還元力を抑制する。これにより、水溶液中を移動する遷移金属塩の還元を抑え、水溶液中での遷移金属粒子の析出を抑えることができる。

【0018】また、還元させる遷移金属のモル量に対し、上記の脱塩素還元剤、還元剤を過剰に添加する。好ましくは、例えば、遷移金属塩化物/チオ硫酸ナトリウムのモル比を1/5~1/20とし、遷移金属塩化物/亜硫酸ナトリウムのモル比を1/40~1/100とし、亜硫酸ナトリウム/アスコルビン酸ナトリウムのモル比を1~1/5として添加する。

【0019】また、本発明の触媒の組成としては、遷移金属/貴金属のモル比は、0.005~0.5/1の範囲が好ましく、より好ましくは0.01~0.3/1であり、貴金属粒子の平均粒子径は、20nm未満が好ま

しく、より好ましくは、1～10 nmであり、遷移金属粒子の平均粒子径は、5 nm未満が好ましく、より好ましくは3 nm未満であることが見出されている。

【0020】本発明の触媒は、ハニカム基材に担持させて通常のハニカム型触媒として使用可能であるが、この場合、上記のようにして無機酸化物に貴金属と遷移金属を担持したものをハニカム基材に担持する、あるいは、無機酸化物に貴金属を担持したものをハニカム基材に担持し、次いで上記のようにして遷移金属を還元析出させることで製造可能である。

【0021】このようにして得られた本発明の触媒は、低温におけるCOとHCの浄化性能が改良された三元触媒として使用されることができ、また、本発明の触媒にさらにアルカリ金属又はアルカリ土類金属等のNO_x吸蔵剤を担持させ、低温におけるCOとHCの浄化性能が改良された吸蔵還元型NO_x浄化用触媒として使用されることができ、

【0022】

【実施例】以下、実施例にしたがって本発明を説明するが、各例で調製した触媒は、いずれも担体としてγ-アルミナを、貴金属として白金を使用し、触媒の成分割合として、Al₂O₃ / (遷移金属+白金) の質量比を98/2とし、遷移金属/Ptの質量比を1/9とした。

【0023】実施例1

γ-アルミナ粉末にPtジニトロジアンミン硝酸水溶液を含浸させ、110℃で2時間乾燥後、400℃で2時間焼成し、γ-アルミナにPtを担持した粉末を得た。そのPt/γ-アルミナを1.5質量%で含む60℃のイオン交換水に、NiCl₂・6H₂Oを添加し、直ちに1.1×10⁻¹質量%のNa₂S₂O₃・5H₂O、2.7×10⁻¹質量%のNa₂SO₃、1.1質量%のC₆H₇O₆Naを順次に加え、24時間にわたって攪拌しながらNiを還元析出させた。この還元析出の後、ろ過し、60℃のイオン交換水で洗浄した。次いで、この粉末を乾燥させた後、大気中で500℃×2時間の熱処理を行い、本発明の触媒を得た。

【0024】実施例2

実施例1におけるNiCl₂をFeCl₃に代えた以外は実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。

実施例3

実施例1におけるNiCl₂をCoCl₂に代えた以外は実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。

【0025】実施例4

実施例1におけるNiCl₂をNbCl₅に代えた以外は実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。

実施例5

実施例1におけるNiCl₂をTaCl₅に代えた以外は実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。

実施例6

実施例1におけるNiCl₂をWCl₆に代えた以外は

実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。

【0026】比較例1

実施例1と同様にして、γ-アルミナ粉末にPtジニトロジアンミン硝酸水溶液を含浸させ、γ-アルミナにPtを担持した粉末を得た。そのPt/γ-アルミナを1.5質量%で含む60℃のイオン交換水に、NiCl₂を添加して3時間攪拌し、そのまま乾燥させた後、大気中で500℃×2時間の熱処理を行い、比較例の触媒を得た。

【0027】比較例2

比較例1におけるNiCl₂をFeCl₃に代えた以外は比較例1と同様にして比較例の触媒を得た。

【0028】比較例3

γ-アルミナ粉末にPtジニトロジアンミン硝酸水溶液を含浸させ、110℃で2時間乾燥後、400℃で2時間焼成し、γ-アルミナにPtを担持した粉末を、遷移金属が析出していない比較例の触媒とした。

【0029】一形態観察—

実施例1の触媒は、TEMとEDXによって次のように観察・分析された。ニッケル粒子の1つに、直径1 nmの電子線ビームを照射したところ、ニッケル元素、白金元素、及びアルミニウム元素が常に同時にEDXによって検出された。さらに、合計で100個のニッケル粒子についてこの操作を繰り返したところ、ニッケル元素、白金元素、及びアルミニウム元素が常に同時にEDXによって検出された。

【0030】これに対し、白金元素が検出されずにアルミニウム元素が検出される箇所では、ニッケル元素は全く検出されなかった。また、実施例1の触媒において、白金粒子の粒子径は1～10 nmであり、その白金粒子の上に析出したニッケル粒子は約1 nmの粒子径であることが観察された。

【0031】一方、比較例1の触媒については、ニッケル元素、白金元素、及びアルミニウム元素は、EDXによって同時には検出されず、ニッケル粒子は30～60 nmの粒子径、白金粒子は1～10 nmの粒子径を有し、ニッケル粒子と白金粒子は、アルミナの上にランダムに存在することが観察された。

【0032】—排気ガス浄化性能の評価—

実施例と比較例の触媒について、COとHCの浄化性能を以下の条件で評価した。

ガス組成(1) (HCなし) : 0.2%CO + 0.1%O₂ (残余: N₂)

ガス組成(2) (HC共存) : 0.2%CO + 667 ppmC₃H₈ + 0.4%O₂ (残余: N₂)

ガス空間速度: 150000 h⁻¹

ガス流量: 6.6リットル/min / 0.03 g活性種

昇温速度 10℃/min

【0033】測定された各触媒についてのCOとHCの浄化性能を図2～7にまとめて示した。図2と図3は、

実施例1～2、比較例1～3の触媒のCO浄化性能を対比したものであり、HCを含まないガス組成(1)とHCを含むガス組成(2)についてCOが50%浄化されたときの温度を示す。図2と図3に示した結果より、実施例1～2の触媒は、COの50%浄化温度が比較例3の触媒よりも約10～15℃低下しており、本発明のCO浄化性能の向上は明らかである。また、比較例1～2の触媒は、比較例3よりもむしろCO浄化性能が低下しており、このことは、遷移金属の析出状態がCO浄化性能に大きく寄与することを示していると考えられる。図4は、触媒に入るガスの温度とCO浄化率の関係を参考までに示したものである。

【0034】図5は、HCを含むガス組成(2)についてHCが50%浄化されたときの温度を実施例1、比較例1、及び比較例3の各触媒について示したものである。図5に示した結果より、HCについてもCOと同様に、50%浄化温度が比較例3の触媒よりも約15℃低下しており、本発明によるHC浄化性能の向上は明らかである。また、比較例1の触媒は、比較例3よりもむしろHC浄化性能が低下しており、やはり、遷移金属の析出状態がHC浄化性能に大きく寄与することを示していると考えられる。

【0035】図6は、各種遷移金属を還元析出法によって白金粒子の上に析出させた実施例1～6の触媒についてのCOの50%浄化温度を示す。図6に示した結果より、いずれの遷移金属を析出させても、遷移金属を含まない比較例3の触媒よりもCO浄化性能が顕著に向上す

ることが分かる。

【0036】図7は、実施例1の触媒を700℃と800℃の大気中でそれぞれ3時間にわたって熱処理した後のHCの50%浄化温度を、比較例3の触媒と対比して示す。図7に示した結果より、本発明の触媒の改良されたHC浄化性能は、熱処理の後にも維持されることが分かる。このように、本発明の触媒は、自動車の始動時等のような低い温度条件下でも高い浄化性能を有することが実証されている。

【0037】

【発明の効果】排気ガス温度が低いときでもCOとHCの浄化性能が著しく改良された排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒の触媒構造の模式図である。

【図2】COの50%浄化温度を比較したグラフである。

【図3】COの50%浄化温度を比較したグラフである。

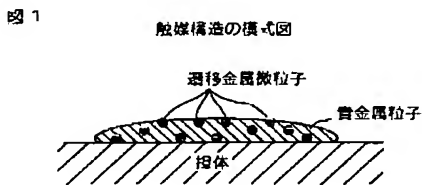
【図4】触媒に入るガスの温度とCO浄化率の関係を示すグラフである。

【図5】HCの50%浄化温度を比較したグラフである。

【図6】各種遷移金属についてCOの50%浄化温度を比較したグラフである。

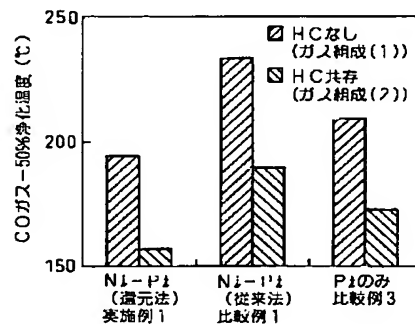
【図7】熱処理後のHCの50%浄化温度を比較したグラフである。

【図1】



【図2】

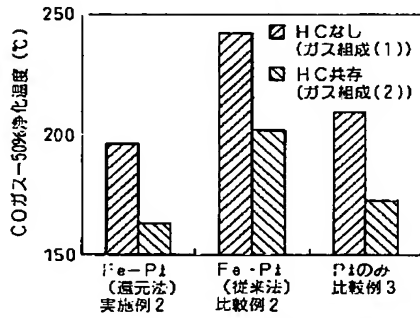
図2 Ni-Pt/A₂O₃触媒のCOガス-50%浄化温度



【図3】

図 3

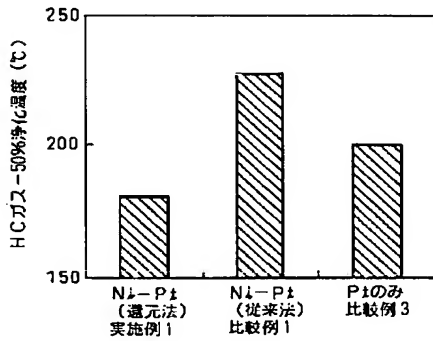
Fe-Pt/Al₂O₃触媒のCOガス-50%浄化温度



【図5】

図 5

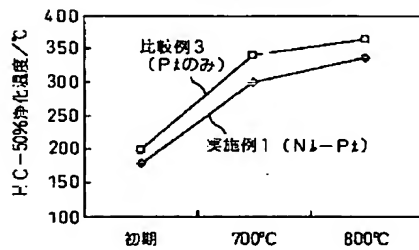
Ni-Pt/Al₂O₃触媒のHCガス-50%浄化温度 (ガス組成(2)による)



【図7】

図 7

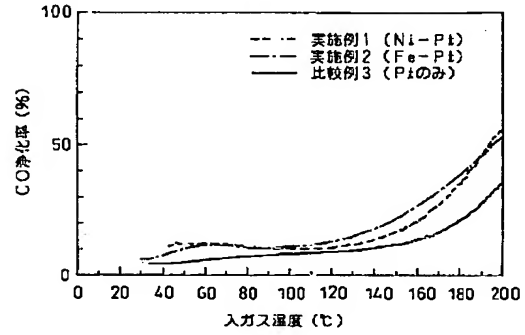
HC-50%浄化温度比較



【図4】

図 4

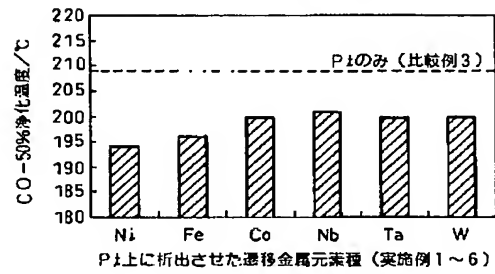
入ガス温度に対するCO浄化率 (ガス組成(1)による)



【図6】

図 6

CO-50%浄化温度比較



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
F 0 1 N 3/10		B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
3/28	3 0 1	B 0 1 J 23/64	1 0 2 A
			1 0 3 A

Fターム(参考) 3G091 AB03 BA14 BA15 BA19 BA39
 FA02 FB02 GB01W GB05W
 GB06W GB10X GB17X
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02
 BA03X BA24X BA27X BA30X
 BA36X BA37X BA38X BB01
 4G069 AA02 AA03 AA08 AA09 AA11
 BA01B BC32A BC33A BC55A
 BC55B BC56A BC56B BC60A
 BC60B BC66A BC66B BC67A
 BC67B BC68A BC68B BC69A
 BC75B BC75C CA03 CA07
 CA08 CA13 CA14 CA15 DA06
 EA02Y FA02 FB14 FB45
 FB46